

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2503370号

(45)発行日 平成8年(1996)6月5日

(24)登録日 平成8年(1996)4月2日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 23/04			C 0 1 G 23/04	Z
B 0 1 J 21/06			B 0 1 J 21/06	Z
32/00			32/00	
C 0 1 B 33/18			C 0 1 B 33/18	Z
C 0 1 F 7/02		9439-4G	C 0 1 F 7/02	A

請求項の数 2 (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-264899	(73)特許権者	590002378
(22)出願日	平成5年(1993)10月22日		デグッサ アクチェンゲゼルシャフト
(65)公開番号	特開平6-191848		ドイツ連邦共和国 フランクフルト ア
(43)公開日	平成6年(1994)7月12日		ム マイン ワイスフラウエンストラ
(31)優先権主張番号	P 4 2 3 5 9 9 6 . 1	(72)発明者	セ 9
(32)優先日	1992年10月24日		ヴェルナー ハルトマン
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		ドイツ連邦共和国 バーベンハウゼン
			プレスラウアー シュトラッセ 34
		(72)発明者	ヘルムート マンゴルト
			ドイツ連邦共和国 ローデンバッハ ア
			ードルフ-ライヒヴァイン-シュトラ
			ッセ 28
		(74)代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
		審査官	井上 雅博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二酸化チタン-混合酸化物及びその製法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 火災加水分解により製造した、酸化アルミニウム1～30重量%又は二酸化珪素1～30重量%を混合酸化物の成分として含有し、BET-表面積  $4.0 \sim 12.0 \text{ m}^2/\text{g}$  である二酸化チタン-混合酸化物。

【請求項2】 無水塩化アルミニウム又は四塩化珪素を蒸発させ、不活性ガスと共に公知バーナーの混合室中に導入し、そこで水素、空気及びガス状四塩化チタンとを相応して構成された  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ -混合酸化物又は  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -混合酸化物が生じるような比で混合し、この4-成分混合物を反応室中で燃焼させ、その後固体二酸化チタン-混合酸化物をガス状反応生成物から分離し、場合により付着した塩化水素を湿った空气中で除去することを特徴とする、請求項1による火災加水分解により製造した二酸化チタン-混合酸化物の製

2

法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は火災加水分解により製造した二酸化チタン-混合酸化物及びその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 二酸化チタン-混合酸化物をガス層中で、加水分解法により製造することは公知である。こうして、西独特許公開第952891号公報にはアルミニウム及びチタン又はチタン及び珪素の混合酸化物の製法が記載されており、そこでは分裂温度を250～650℃の範囲に保持する。

【0003】 西独特許公開第2931810号公報は火災加水分解法で製造された二酸化珪素-二酸化チタン-混合酸化物を記載しており、これは二酸化珪素99.9

3

～91.1重量%及び二酸化チタン0.1～9.9重量%を含有する。

【0004】西独特許公開第3611449号公報は火炎加水分解により製造した酸化アルミニウム－二酸化チタン－混合酸化物を記載しており、これは酸化アルミニウム56重量%および二酸化チタン44重量%を含有する。

【0005】

【発明の構成】本発明の課題は火炎加水分解により製造した、酸化アルミニウム1～30重量%又は二酸化珪素1～30重量%を混合酸化物の成分として含有し、BET-表面積40～120m<sup>2</sup>/gである二酸化チタン－混合酸化物である。

【0006】本願発明により均質な金属塩化物混合物か\*

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>－含量

SiO<sub>2</sub>－含量

比表面積

一次粒径

スタンピング密度

強熱減量(100℃で二時間)

クロリド含量

ルチル含量

本発明のもう一つの課題は、無水塩化アルミニウム又は四塩化珪素を蒸発させ、不活性ガス、例えば窒素、と共に公知バーナーの混合室中に導入し、そこで水素、空気及びガス状四塩化チタンとを相応して構成されたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>－混合酸化物又はSiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>－混合酸化物が生じるような比で混合し、この4－成分混合物を反応室で燃焼させ、その後固体二酸化チタン－混合酸化物をガス状反応生成物から分離し、場合により付着した塩化水素を湿った空气中で除去することを特徴とする、請求項1による火炎加水分解により製造した二酸化チタン－混合酸化物の製法である。

【0009】本発明による火炎加水分解反応は1000～3000℃の温度で実施することが出来る。

【0010】本発明の二酸化チタン－混合酸化物は触媒、触媒担体、光触媒、セラミック、オートラッカー及び化粧品(特に、日焼け止め中のUV-吸収剤として)の製造のために、及びシリコンゴム中の熱安定化剤として使用することが出来る。

【0011】本発明による二酸化チタン－混合酸化物は

4

\*ら火炎加水分解により均質な混合酸化物が製造される。この混合酸化物は比表面積40～120m<sup>2</sup>/gを有しており、かつ公知顔料より微細である。この粒径は5～100nmの間である。

【0007】本発明による混合酸化物はBET-表面積に関する限定及びSiO<sub>2</sub>もしくはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含量のために公知の二酸化チタンP25より大きな温度範囲にわたって安定である。特に、その表面積を失うことなく、二酸化チタン／二酸化珪素－混合酸化物を温度800℃に加熱することができる、すなわち焼することができる。

【0008】本発明の有利な実施形においては、二酸化チタン－混合酸化物は次の物理化学的特性を有する：

1～30重量%

1～30重量%

10～150m<sup>2</sup>/g

5～100nm

50～400g/l

0.5～5重量%

<1重量%

20～90%

有利に、表面の高い温度安定性を示す。この酸化物は微細粒状で、非常に均一で、非常に純粋であり、かつ高い分散性を有する。

【0012】

【実施例】AlCl<sub>3</sub>及びTiCl<sub>4</sub>、又はSiCl<sub>4</sub>及びTiCl<sub>4</sub>を分離した2つの蒸発装置で気化し(蒸発装置の温度：AlCl<sub>3</sub>；250℃、SiCl<sub>4</sub>；100℃、TiCl<sub>4</sub>；200℃)、かつこれらのクロリド蒸気を窒素によりバーナーの混合室に導入する。そこで、これらを水素及び乾燥空気及び／又は酸素と混合して、反応室で燃焼する。凝集域中で反応生成物を約110℃に冷却する。引き続き、この混合酸化物をフィルターで分離する。この粉末を500～700℃の温度で湿った空気処理することにより、付着するクロリドを除去する。

【0013】種々の混合酸化物に関する反応条件及び生成物の特性を第1表及び第2表中にまとめる。

【0014】

【表1】

第1表:  $Al_2O_3/TiO_2$ -混合酸化物

No.	$TiCl_4$ (g/h)	$AlCl_3$ (g/h)	$H_2$ (l/h)	空 気 (l/h)	$Al_2O_3$ (%)	BET ( $m^2/g$ )	スタンピング密度 (g/l)	強熱減量 (%)	クロリド含量 (%)
1	264	19	236	1643	6.1	98	159	1.6	0.06
2	236	50	236	1643	16.2	103	145	1.7	0.15
3	1466	114	448	1276	6.6	56	308	1.1	0.10
4	1363	188	448	1276	11.2	47	329	0.7	0.16
5	1292	285	448	1276	16.7	58	272	1.0	0.15

第2表:  $SiO_2/TiO_2$ -混合酸化物

No.	$TiCl_4$ (g/h)	$SiCl_4$ (g/h)	$H_2$ (l/h)	空 気 (l/h)	$SiO_2$ (%)	BET ( $m^2/g$ )	スタンピング密度 (g/l)	強熱減量 (%)	クロリド含量 (%)
6	268	17	236	1643	5.0	105	162	1.1	0.02
7	231	54	236	1643	16.5	112	151	0.9	0.02
8	1423	118	448	1276	6.5	47	287	1.3	0.13
9	1346	208	448	1276	9.5	49	274	1.0	0.09
10	1258	296	448	1276	16.5	48	268	1.2	0.06

## 【0015】比表面積の温度安定性

例として、混合酸化物4（第1表参照）及び9（第2表参照）の比表面積を500～800℃の温度で焼した後に測定した。保持時間はそれぞれ4時間であった。比較材料としては無添加パイロゼン・チタンオキシドP25（BET50 $m^2/g$ ）を使用した。結果を図1に示す。

【0016】－ P25の比表面積は600℃から強く落ちこむ。

【0017】－ 酸化アルミニウムの添加は明らかによ 50

り安定な表面を有する材料を供給する（800℃：P25の12 $m^2/g$ の代わりに30 $m^2/g$ ）。

【0018】－ 二酸化珪素の添加により、試験した温度範囲全体にわたって表面積が安定である粉末が得られる。

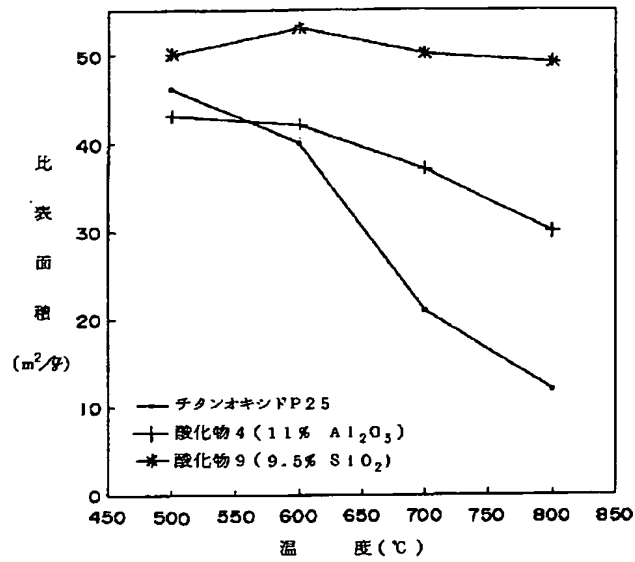
【0019】この新規材料は高い温度で使用することが出来、こうして特に触媒及び触媒担体の製造に好適である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】保持時間4時間における、比表面積の温度安定

性を示す図である。

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 0 4 B 35/46

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 4 B 35/46

技術表示箇所

Z

B

(72) 発明者

ディーター ケルナー

ドイツ連邦共和国 ハーナウ アム ヘ  
クセンプファート 21

(56) 参考文献 特開 昭50-123097 (J P, A)